

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS ✓ *line* ✓
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/642

C08F 4/647 C08F 10/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99121245.2

[43] 公开日 2001 年 5 月 9 日

[11] 公开号 CN 1294137A

[22] 申请日 1999.10.22 [21] 申请号 99121245.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 周光远 金国新

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

[57] 摘要

本发明属于用于乙烯,  $\alpha$ -烯烃均聚及共聚的壳-核结构 高分子化的茂金属催化剂的制备方法。采用该方法制备的催化剂由 A, B 和 C 三组分组成, A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ , 是高分子化的茂金属化合物; B 为催化剂的核, 它们是  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , 聚苯乙烯微球; C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$  等。催化剂的颗粒均匀, 流动性好, 适用气相及淤浆聚合工艺。催化效率在  $0.6-10.5 \times 10^6 gPolym./molM \cdot hr$ 。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于催化剂由 A, B 和 C 三组分组成, A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ , S 为苯乙烯, co 表示共聚,  $(R_1)_m(R_2)_nM$  为茂金属化合物, M 为 Ti, Zr, Hf 过渡金属,  $R_1$  为含有烯烃取代的环戊二烯基、含有烯烃取代的茚基、含有烯烃取代的芴基, 其中作为取代基的烯烃可以是  $C_2 \sim C_{10}$  并且双键可以在不同位置的烯烃;  $R_2$  为 F, Cl, Br, I,  $CH_3$ , OMe, OBu,  $NMe_2$ ,  $m+n=4$ ; B 为催化剂的核, 它们是  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , 聚苯乙烯微球; C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$ , 催化剂的制备过程如下:

### (1). 烯烷基环戊二烯的制备:

相转移法: 环戊二烯, 烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂, 100ml 30-35%的 NaOH 为溶剂的条件下, 冰水浴中搅拌 2-3hr, 室温下搅拌 5-6hr, 经洗涤, 干燥, 减压制得产物, 收率 40-70%;

由富烯转化法: 6、6-二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂, 加入等摩尔的二异丙胺基锂, 在冰水浴中搅拌 1-1.5hr., 室温下搅拌 2-3hr. 制得产物, 收率 70-90%;

### (2). 环戊二烯上含有烯烷基团的茂金属催化剂的制备:

催化剂制备的所有操作均在水无氧及高纯氩气保护下进行, 在四氢呋喃为溶剂的情况下, 依次在反应瓶中加入 5-10mmol 烯烷基环戊二烯、等摩尔数的丁基锂, 冰水浴下搅拌 1-2hr, 室温下搅拌 2-3hr, 然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液 2.5-5mmol, 金属氯化物是  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ , 反应 12-20 小时, 反应混合液再经抽去四氢呋喃, 换上甲苯溶液, 离心除去锂盐, 清液抽干即可得到,

### (3). 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备:

在水无氧的条件下, 将 B 化合物 1-2g, 苯乙烯 5-10ml, 二乙烯基苯 0.5-1.0ml, 依次加入到甲苯中, 混合均匀, 然后在室温下加入 0.5-1.0mmol 的丁基锂, 保持 50-60°C 聚合 20

99.10.25

—30 分钟，加入含有烯烃基团的茂金属化合物 1-2mmol，再聚合 1—2 小时，最后用甲苯清洗产物，得到的沉淀即可用于聚合。

2. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的催化剂组份 C 为甲基铝氧烷。

3. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的烯烃基环戊二烯的制备采用相转移法中其反应物为烯烃基溴。

4. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的富烯转化法采用 6—甲基富烯为反应物。

## 说明书

## 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

本发明属于壳-核高分子化的茂金属催化剂的制备方法。

二十世纪八十年代以来,人们发现一些茂金属化合物如  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  等(Cp 为环戊二烯基)与 MAO(甲基铝氧烷)组成的催化体系对乙烯具有超高的催化活性,且所得的聚乙烯产物性能优良。German Patent Application 2,608,863 公开了一种茂钛化合物和甲基铝氧烷组成的烯烃聚合催化剂,German Patent Application 2,608,933 和 European Patent Application 0035242 公开了类似的茂锆金属催化剂。上述催化剂用于乙烯聚合活性高,产物分子量分布窄,同时分子量大小可通过催化剂浓度及反应温度控制。另一方面,均相聚合的反应体系不能满足气相聚合流化床工艺的要求,产物堆密度低,形态差,因此提高催化剂的形态和流动性引起了人们的极大兴趣。Japanese Laid-Patent NO. 35006, 35007 公开了一种载体催化剂的制备方法,利用 MAO 将茂金属化合物负载于无机载体  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上。United states Patent 5,006,500 和 European Patent 358,264, 367,503, 368,644, 公开了一种载体催化剂的制备方法,利用含部分羟基的无机载体先与烷基铝反应再与茂金属化合物反应,从而达到将茂金属化合物固载的目的。

本发明的目的是提供一种非均相的壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备方法。该方法采用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、聚苯乙烯作为催化剂的核,采用含烯烃取代基团的茂金属催化剂化合物与苯乙烯及二乙烯基苯的共聚物作为催化剂的壳,形成壳-核结构高分子化的茂金属催化剂。

根据烯烃聚合模板效应的原理,无机载体与茂金属催化剂结合形成非均相茂金属催化体系,虽然能够提高聚烯烃产物的堆密度有利于形态颗粒化,但固载后的茂金属催化剂其催化烯烃聚合的活性则大大降低。即要保持茂金属催化剂高催化活性

的特征，又要保证聚合产物的形态和性能是茂金属催化剂的一个研究重点。采用壳-核结构高分子化的茂金属催化剂，使催化剂的有效成分分布在载体的表面上，并且由于茂金属催化剂通过 $\sigma$ 键接到催化剂壳的表面上，所以连接得牢固，不易离去。这种催化剂的催化效率可达  $0.6-10.5 \times 10^6 \text{ g Polym. / mol M} \cdot \text{hr}$ 。

本发明制备的催化剂由 A、B 和 C 三组分组成，A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ ，S 为苯乙烯，co 表示共聚， $(R_1)_m(R_2)_nM$  为茂金属化合物，M 为 Ti、Zr、Hf 等过渡金属， $R_1$  为含有烯烃取代的环戊二烯基、含有烯烃取代的茚基、含有烯烃取代的茚基，其中作为取代基的烯烃可以是  $C_2 \sim C_{10}$  并且双键可以在不同位置的烯烃； $R_2$  为 F、Cl、Br、I、 $CH_3$ 、OMe、OBu、 $NMe_2$  等， $m+n=4$ ；B 为催化剂的核，它们是  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgCl_2$ 、聚苯乙烯微球；C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$  等。

催化剂的制备过程如下：

### 1. 烯烷基环戊二烯的制备：

烯烷基环戊二烯采用相转移法或由富烯制备。

相转移法：环戊二烯，烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂，100ml 30-35% 的 NaOH 为溶剂的条件下，冰水浴中搅拌 2-3hr，室温下搅拌 5-6hr。经洗涤，干燥，减压制得产物，收率 40-70%；

由富烯转化法：6、6-二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂，加入等摩尔的二异丙胺基锂，在冰水浴中搅拌 1-1.5hr，室温下搅拌 2-3hr。制得产物，收率 70-90%。

### 2. 环戊二烯上含有烯烷基基团的茂金属催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在水无氧及高纯氩气保护下进行。在四氢呋喃为溶剂的情况下，依次在反应瓶中加入 5-10mmol 烯烷基环戊二烯、等摩尔数的丁基锂，冰水浴下搅拌 1-2hr，室温下搅拌 2-3hr。然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液 2.5-5mmol，金属氯化物是  $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ ，反应 12-20 小时。反应混合液再经抽去四氢呋喃，换上甲苯溶液，离心除去锂盐，清液抽干即可得到。

### 3. 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

在无水无氧的条件下，将 B 化合物 1-2g，苯乙烯 5-10ml，二乙烯基苯 0.5-1.0ml，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入 0.5-1.0mmol 的丁基锂。保持 50-60°C 聚合 20-30 分钟，加入含有烯烃基团的茂金属化合物 1-2mmol，再聚合 1-2 小时。最后用甲苯清洗产物，得到的沉淀即可用于聚合。

乙烯或  $\alpha$ -烯烃聚合及共聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯或乙烷 100-2000ml、甲基铝氧烷、高分子化的催化剂 Al/M=500-5000、乙烯，于 30-80°C 反应 1hr.，用含 1%（重量比）盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 2-5 次，于 40°C 真空干燥 12-24hr.。

本发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1：烯烃基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 100ml 33% 的 NaOH，环戊二烯，己烯基溴在四丁基溴化铵为相转移剂，冰水浴中搅拌 2hr，室温下搅拌 6hr 之后，油相洗至中性，采用无水碳酸钾干燥 12hr. 后，减压 (40mmHg) 68°C 下得到己烯基环戊二烯。产率 50%。

#### 实施例 2：烯烃基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中 6-甲基富烯以己烷为溶剂，加入等摩尔的二异丙胺基锂，在冰水浴中搅拌 1hr.，室温下搅拌 2hr.。反应液离心得到固体，再用己烷洗 2 次，得到的产物即为乙炔基环戊二烯的锂盐，产率 85%。

#### 实施例 3：含烯烃基的茂金属化合物的制备

将丙烯基环戊二烯  $C_3H_5C_5H_5$  0.530g (5mmol) 加入到 20ml 四氢呋喃溶液中，在冰水浴的条件下，滴加等摩尔数的丁基锂，在室温下搅拌 2hr.，然后缓慢地加入含  $CpTiCl_3$  0.56g (2.5mmol) 的四氢呋喃溶液，室温下搅拌反应 12hr.，蒸去溶剂，加入甲苯 50ml，离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得。

#### 实施例 4：催化剂组分 A、B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $SiO_2$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二

乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_3H_5C_5H_4)(C_5H_4)TiCl_2$ ，再聚合 1 小时。最后用甲苯多次洗涤产物，直到滤液中没有茂金属化合物和聚苯乙烯为止。得到的沉淀即为产物，产物为黄色。Ti 含量为 0.96wt%

#### 实施例 5：催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $MgCl_2$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 60°C 聚合 20 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_3H_5C_9H_7)_2ZrCl_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Zr 含量为 0.43wt%。

#### 实施例 6：催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g 聚苯乙烯微球，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_5H_4)(C_4H_7C_{13}H_9)Hf(OMe)_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Hf 含量为 1.7wt%。

#### 实施例 7：催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $Al_2O_3$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_6H_{11}C_5H_4)_2Zr(NMe_2)_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Zr 含量为 1.3wt%。

#### 实施例 8：乙烯聚合

在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 2 ml 1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有 0.5 $\mu$ mol Ti 的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液，聚合反应于 25°C 下聚合 1hr.，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤、洗涤，于 40°C 真空干燥 24hr.，得产物 0.75g，催化效率为  $1.25 \times 10^6$  gPE/molZr·hr.

#### 实施例 9：丙烯聚合



在 200ml 玻璃反应瓶中,加入 100ml 甲苯,常压通入丙烯气体,在搅拌下依次加入 2 ml1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有  $1.5\mu\text{molZr}$  的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液,聚合反应于  $50^{\circ}\text{C}$  下聚合 1hr.,用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤、洗涤,于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24hr.,得到产物 1.0g,催化效率为  $0.67\times 10^6\text{gPP/molZr}\cdot\text{hr.}$

#### 实施例 10: 乙烯聚合

在 2l 反应釜中,加入 600ml 甲苯,在搅拌下依次加入 6 ml1M (6mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有  $4\mu\text{molTi}$  的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液,0.4MPa 下通入乙烯气体,聚合反应于  $80^{\circ}\text{C}$  下聚合 1hr.,用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤、洗涤,于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24hr.,得到产物 42 克,催化效率为  $1.05\times 10^7\text{gPE/molTi. hr.}$

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 4/642

C08F 4/647 C08F 10/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99121245.2

[43] 公开日 2001 年 5 月 9 日

[11] 公开号 CN 1294137A

[22] 申请日 1999.10.22 [21] 申请号 99121245.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 周光远 金国新

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

[57] 摘要

本发明属于用于乙烯,  $\alpha$ -烯烃均聚及共聚的壳-核结构 高分子化的茂金属催化剂的制备方法。采用该方法制备的催化剂由 A, B 和 C 三组分组成, A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ , 是高分子化的茂金属化合物; B 为催化剂的核, 它们是  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , 聚苯乙烯微球; C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$  等。催化剂的颗粒均匀, 流动性好, 适用气相及淤浆聚合工艺。催化效率在  $0.6-10.5 \times 10^6 gPolym./molM \cdot hr$ 。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备方法, 其特征在于催化剂由 A, B 和 C 三组分组成, A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ , S 为苯乙烯, *co* 表示共聚,  $(R_1)_m(R_2)_nM$  为茂金属化合物, M 为 Ti, Zr, Hf 过渡金属,  $R_1$  为含有烯烃取代的环戊二烯基、含有烯烃取代的茚基、含有烯烃取代的芴基, 其中作为取代基的烯烃可以是  $C_2 \sim C_{10}$  并且双键可以在不同位置的烯烃;  $R_2$  为 F, Cl, Br, I,  $CH_3$ , OMe, OBu,  $NMe_2$ ,  $m+n=4$ ; B 为催化剂的核, 它们是  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , 聚苯乙烯微球; C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$ , 催化剂的制备过程如下:

### (1). 烯烷基环戊二烯的制备:

相转移法: 环戊二烯, 烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂, 100ml 30-35% 的 NaOH 为溶剂的条件下, 冰水浴中搅拌 2-3hr, 室温下搅拌 5-6hr, 经洗涤, 干燥, 减压制得产物, 收率 40-70%;

由富烯转化法: 6、6-二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂, 加入等摩尔的二异丙胺基锂, 在冰水浴中搅拌 1-1.5hr., 室温下搅拌 2-3hr. 制得产物, 收率 70-90%;

### (2). 环戊二烯上含有烯烷基团的茂金属催化剂的制备:

催化剂制备的所有操作均在无水无氧及高纯氩气保护下进行, 在四氢呋喃为溶剂的情况下, 依次在反应瓶中加入 5-10mmol 烯烷基环戊二烯、等摩尔数的丁基锂, 冰水浴下搅拌 1-2hr, 室温下搅拌 2-3hr, 然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液 2.5-5mmol, 金属氯化物是  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ , 反应 12-20 小时, 反应混合液再经抽去四氢呋喃, 换上甲苯溶液, 离心除去锂盐, 清液抽干即可得到,

### (3). 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备:

在无水无氧的条件下, 将 B 化合物 1-2g, 苯乙烯 5-10ml, 二乙烯基苯 0.5-1.0ml, 依次加入到甲苯中, 混合均匀, 然后在室温下加入 0.5-1.0mmol 的丁基锂, 保持 50-60°C 聚合 20

99.10.25

—30 分钟，加入含有烯羟基团的茂金属化合物 1-2mmol，再聚合 1—2 小时，最后用甲苯清洗产物，得到的沉淀即可用于聚合。

2. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的催化剂组份 C 为甲基铝氧烷。

3. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的烯羟基环戊二烯的制备采用相转移法中其反应物为烯羟基溴。

4. 如权利要求所述的壳—核结构的高分子化的茂金属催化剂的制备方法，其特点在于所述的富烯转化法采用 6—甲基富烯为反应物。

## 说明书

## 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

本发明属于壳-核高分子化的茂金属催化剂的制备方法。

二十世纪八十年代以来,人们发现一些茂金属化合物如  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  等(Cp 为环戊二烯基)与 MAO(甲基铝氧烷)组成的催化体系对乙烯具有超高的催化活性,且所得的聚乙烯产物性能优良。German Patent Application 2,608,863 公开了一种茂钛化合物和甲基铝氧烷组成的烯烃聚合催化剂,German Patent Application 2,608,933 和 European Patent Application 0035242 公开了类似的茂锆金属催化剂。上述催化剂用于乙烯聚合活性高,产物分子量分布窄,同时分子量大小可通过催化剂浓度及反应温度控制。另一方面,均相聚合的反应体系不能满足气相聚合流化床工艺的要求,产物堆密度低,形态差,因此提高催化剂的形态和流动性引起了人们的极大兴趣。Japanese Laid-Patent NO. 35006, 35007 公开了一种载体催化剂的制备方法,利用 MAO 将茂金属化合物负载于无机载体  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上。United states Patent 5,006,500 和 European Patent 358,264, 367,503, 368,644, 公开了一种载体催化剂的制备方法,利用含部分羟基的无机载体先与烷基铝反应再与茂金属化合物反应,从而达到将茂金属化合物固载的目的。

本发明的目的是提供一种非均相的壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备方法。该方法采用  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ , 聚苯乙烯作为催化剂的核,采用含烯烃取代基团的茂金属催化剂化合物与苯乙烯及二乙烯基苯的共聚物作为催化剂的壳,形成壳-核结构高分子化的茂金属催化剂。

根据烯烃聚合模板效应的原理,无机载体与茂金属催化剂结合形成非均相茂金属催化体系,虽然能够提高聚烯烃产物的堆密度有利于形态颗粒化,但固载后的茂金属催化剂其催化烯烃聚合的活性则大大降低。即要保持茂金属催化剂高催化活性

的特征，又要保证聚合产物的形态和性能是茂金属催化剂的一个研究重点。采用壳-核结构高分子化的茂金属催化剂，使催化剂的有效成分分布在载体的表面上，并且由于茂金属催化剂通过 $\sigma$ 键接到催化剂壳的表面上，所以连接得牢固，不易离去。这种催化剂的催化效率可达  $0.6-10.5 \times 10^6 \text{gPolym. / molM} \cdot \text{hr}$ 。

本发明制备的催化剂由 A, B 和 C 三组分组成，A 的表达式为  $P(S-co-(R_1)_m(R_2)_nM)$ ，S 为苯乙烯，co 表示共聚， $(R_1)_m(R_2)_nM$  为茂金属化合物，M 为 Ti, Zr, Hf 等过渡金属， $R_1$  为含有烯烃取代的环戊二烯基、含有烯烃取代的茚基、含有烯烃取代的茚基，其中作为取代基的烯烃可以是  $C_2 \sim C_{10}$  并且双键可以在不同位置的烯烃； $R_2$  为 F, Cl, Br, I,  $CH_3$ , OMe, OBu,  $NMe_2$  等， $m+n=4$ ；B 为催化剂的核，它们是  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , 聚苯乙烯微球；C 为甲基铝氧烷(MAO)或  $B(C_6F_5)_3$  等。

催化剂的制备过程如下：

#### 1. 烯烷基环戊二烯的制备：

烯烷基环戊二烯采用相转移法或由富烯制备。

相转移法：环戊二烯，烯烷基氯或烯烷基溴在四丁基溴化铵为相转移剂，100ml 30-35%的 NaOH 为溶剂的条件下，冰水浴中搅拌 2-3hr，室温下搅拌 5-6hr。经洗涤，干燥，减压制得产物，收率 40-70%；

由富烯转化法：6、6-二烷基富烯在四氢呋喃为溶剂，加入等摩尔的二异丙胺基锂，在冰水浴中搅拌 1-1.5hr，室温下搅拌 2-3hr。制得产物，收率 70-90%。

#### 2. 环戊二烯上含有烯烷基基团的茂金属催化剂的制备

催化剂制备的所有操作均在水无氧及高纯氩气保护下进行。在四氢呋喃为溶剂的情况下，依次在反应瓶中加入 5-10mmol 烯烷基环戊二烯、等摩尔数的丁基锂，冰水浴下搅拌 1-2hr，室温下搅拌 2-3hr。然后在冰水浴下滴加金属氯化物的四氢呋喃溶液 2.5-5mmol，金属氯化物是  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ，反应 12-20 小时。反应混合液再经抽去四氢呋喃，换上甲苯溶液，离心除去锂盐，清液抽干即可得到。

#### 3. 壳-核结构高分子化的茂金属催化剂的制备

在无水无氧的条件下，将 B 化合物 1-2g，苯乙烯 5-10ml，二乙烯基苯 0.5-1.0ml，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入 0.5-1.0mmol 的丁基锂。保持 50-60°C 聚合 20-30 分钟，加入含有烯烃基团的茂金属化合物 1-2mmol，再聚合 1-2 小时。最后用甲苯清洗产物，得到的沉淀即可用于聚合。

乙烯或  $\alpha$ -烯烃聚合及共聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯或乙烷 100-2000ml、甲基铝氧烷、高分子化的催化剂 Al/M=500-5000、乙烯，于 30-80°C 反应 1hr.，用含 1%（重量比）盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 2-5 次，于 40°C 真空干燥 12-24hr.。

本发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1：烯烃基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中依次加入 100ml 33% 的 NaOH，环戊二烯，己烯基溴在四丁基溴化铵为相转移剂，冰水浴中搅拌 2hr，室温下搅拌 6hr 之后，油相洗至中性，采用无水碳酸钾干燥 12hr. 后，减压 (40mmHg) 68°C 下得到己烯基环戊二烯。产率 50%。

#### 实施例 2：烯烃基环戊二烯的制备

在 200ml 玻璃 Schlenk 瓶中 6-甲基富烯以己烷为溶剂，加入等摩尔的二异丙胺基锂，在冰水浴中搅拌 1hr.，室温下搅拌 2hr.。反应液离心得到固体，再用己烷洗 2 次，得到的产物即为乙炔基环戊二烯的锂盐，产率 85%。

#### 实施例 3：含烯烃基的茂金属化合物的制备

将丙烯基环戊二烯  $C_3H_5C_5H_5$  0.530g (5mmol) 加入到 20ml 四氢呋喃溶液中，在冰水浴的条件下，滴加等摩尔数的丁基锂，在室温下搅拌 2hr.，然后缓慢地加入含  $CpTiCl_3$  0.56g (2.5mmol) 的四氢呋喃溶液，室温下搅拌反应 12hr.，蒸去溶剂，加入甲苯 50ml，离心除去锂盐，将清液抽干，再用己烷洗涤数次即得。

#### 实施例 4：催化剂组分 A，B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $SiO_2$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二

乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_3H_5C_5H_4)(C_5H_4)TiCl_2$ ，再聚合 1 小时。最后用甲苯多次洗涤产物，直到滤液中没有茂金属化合物和聚苯乙烯为止。得到的沉淀即为产物，产物为黄色。Ti 含量为 0.96wt%

#### 实施例 5: 催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $MgCl_2$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 60°C 聚合 20 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_3H_5C_9H_7)_2ZrCl_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Zr 含量为 0.43wt%。

#### 实施例 6: 催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g 聚苯乙烯微球，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_5H_4)(C_4H_7C_{13}H_9)Hf(OMe)_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Hf 含量为 1.7wt%。

#### 实施例 7: 催化剂组分 A, B 的制备

在无水无氧的条件下，将 1g  $Al_2O_3$ ，8ml 苯乙烯，0.5ml 二乙烯基苯，依次加入到甲苯中，混合均匀，然后在室温下加入一定量的 1.0ml 1.0M 的丁基锂，保持 50°C 聚合 30 分钟。加入 5ml 0.5M 的  $(C_6H_{11}C_5H_4)_2Zr(NMe_2)_2$ ，再聚合 1 小时。其余步骤同实施例 4，催化剂中 Zr 含量为 1.3wt%。

#### 实施例 8: 乙烯聚合

在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 2 ml 1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有 0.5 $\mu$ mol Ti 的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液，聚合反应于 25°C 下聚合 1hr.，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤、洗涤，于 40°C 真空干燥 24hr.，得产物 0.75g，催化效率为  $1.25 \times 10^6$  gPE/molZr·hr.

#### 实施例 9: 丙烯聚合



在 200ml 玻璃反应瓶中,加入 100ml 甲苯,常压通入丙烯气体,在搅拌下依次加入 2 ml1M (2mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有  $1.5\mu\text{molZr}$  的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液,聚合反应于  $50^{\circ}\text{C}$  下聚合 1hr.,用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤、洗涤,于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24hr.,得到产物 1.0g,催化效率为  $0.67\times 10^6\text{gPP/molZr}\cdot\text{hr.}$

#### 实施例 10: 乙烯聚合

在 21 反应釜中,加入 600ml 甲苯,在搅拌下依次加入 6 ml1M (6mmol) 浓度的 MAO 甲苯溶液和含有  $4\mu\text{molTi}$  的实施例 5 中所制备的催化剂 A 组分的甲苯悬浮液,0.4MPa 下通入乙烯气体,聚合反应于  $80^{\circ}\text{C}$  下聚合 1hr.,用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤、洗涤,于  $40^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24hr.,得到产物 42 克,催化效率为  $1.05\times 10^7\text{gPE/molTi}\cdot\text{hr.}$